

71 02109

3

2076889

non pigmentaire en formant par broyage une dispersion ou une pâte aqueuse de la matière brute, par exemple dans un broyeur à galets, en présence d'un agent dispersant qui peut être du type cationique, anionique ou non ionique, puis en séchant la matière ainsi traitée. On peut encore convertir la phtalocyanine brute en forme pigmentaire en la mettant en pâte avec un acide, en particulier en la délayant avec de l'acide sulfurique concentré à chaud puis en versant le mélange acide agité dans de l'eau, en séparant le pigment et en le lavant pour en éliminer l'acide.

Le pigment à traiter conformément à cette invention peut être sous une forme pigmentaire quelconque mais il est avantageux que la dimension moyenne des particules de ce pigment soit comprise entre 0,02 et 1,0 micron.

15 Le solvant aliphatique polaire avec lequel on traite le pigment doit être au moins partiellement miscible à l'eau.

Des solvants appropriés sont par exemple des alkanols ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans la chaîne alkylique, par exemple le méthanol, l'éthanol, le n-propanol l'isopropanol et le n-butanol, des mono-carboxylates d'alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans la chaîne alkylique, par exemple des esters alkyliques d'alcanoïques, en particulier l'acétate d'éthyle, des dialkyl-cétones dont chacune des chaînes alkyliques peut avoir de 1 à 4 atomes de carbone, comme l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone et la diéthyl-cétone, des alcoxy-alkanols ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans chacune des chaînes alkyliques du radical alcoxy et du radical d'alcanol, comme le 2-méthoxy-éthanol et le 2-éthoxy-éthanol ou encore des alkylène-glycols ayant de 2 à 6 atomes de carbone dans la chaîne alkylénique, par exemple l'éthylène-glycol ou le diéthylène-glycol.

Le solvant pourra éventuellement contenir de l'eau en solution, mais dans une proportion insuffisante pour provoquer une séparation en deux phases. Le solvant pourra être ainsi de l'éthanol aqueux, par exemple de l'alcool industriel dénaturé, ou bien un mélange azéotropique d'éthanol et d'eau ou d'isopropanol et d'eau, l'alcanol étant dans tous les cas le constituant principal.

71 02109

4

2076889

Le traitement du pigment avec le solvant peut se faire dans des conditions très variées, la température et la pression particulières auxquelles le traitement est exécuté, ainsi que le temps pendant lequel le pigment et le solvant sont laissés en contact, dépendant de la nature de ceux-ci pour assurer la plus grande amélioration des propriétés pigmentaires. Le pigment est de préférence mis en contact avec le solvant à une température comprise entre 10°C et le point d'ébullition du solvant à la pression à laquelle on opère mais une température comprise entre 50°C et le point d'ébullition sera particulièrement avantageuse lorsqu'on effectue le traitement à la pression atmosphérique. Bien que l'on puisse opérer éventuellement à une pression supérieure à l'atmosphère, par exemple si le solvant utilisé est très volatil à la température de traitement choisie, il est en général plus commode de traiter le pigment avec le solvant à la pression atmosphérique ou à une pression voisine de l'atmosphère.

La proportion de solvant pourra être avantageusement comprise entre 0,5 et 20 parties en poids par partie de pigment, en particulier entre 1 et 15 parties, de préférence entre 5 et 10 parties. Une proportion de solvant supérieure à ces limites ne donne pas une amélioration supplémentaire notable des propriétés pigmentaires de la matière traitée, tandis que si la proportion est inférieure, l'intensité d'éclat du pigment traité est moins grande.

Après que le pigment a été traité avec le solvant, celui-ci peut être éliminé, par exemple par filtration ou centrifugation. Un lavage du pigment isolé n'est pas nécessaire en général et peut même avoir un effet préjudiciable sur les propriétés pigmentaires qui ont été améliorées. Cependant, si le pigment traité est ensuite lavé, par exemple pour en éliminer l'éthylène-glycol ou tout autre solvant à haut point d'ébullition, il sera préférable d'effectuer ce lavage avec de l'eau ou encore avec de l'acétone, de l'isopropanol ou un autre solvant à bas point d'ébullition avec lequel le solvant à haut point d'ébullition est miscible.

71 02109

5

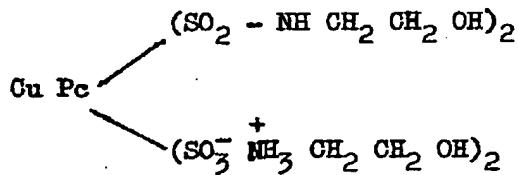
2076889

Le pigment qui est soumis au traitement peut être sous la forme d'un mélange du bleu de phtalocyanine métallifère avec un sel, en particulier du mélange provenant de la préparation de la matière colorante à l'état pigmentaire par broyage avec le sel; le mélange du solvant organique et du pigment est alors ensuite, de préférence, mélangé avec une proportion d'eau suffisante pour dissoudre le sel puis on élimine le solvant par distillation du mélange liquide à deux phases ainsi formé, on isole le pigment restant par filtration ou par un autre mode de séparation et on le lave à l'eau jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de sel.

Les substituants R et R<sub>1</sub> du dérivé de phtalocyanine cuprifère de formule I peuvent être des radicaux alkyliques, cycliques ou acycliques, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple les radicaux méthylque, éthylique, propylque, butylque, hexylque, cyclohexylque, octylque, décylque, hexadécylque, octadécylque ou eicosylque mais, de préférence, des radicaux éthyliques, ou encore, l'un de ces substituants ou les deux peuvent être un radical aryle, en particulier le radical phénylique. Les radicaux alkyliques peuvent être sans substituants mais ils porteront avantageusement un ou plusieurs substituants, de préférence un seul, qui pourra être un radical amino ou un radical alkylamino ayant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone dans la chaîne alkylique, ou bien un radical amide ou, mieux encore, un radical hydroxylique.

Parmi les composés de formule I on donne la préférence à ceux dans lesquels R<sub>1</sub> est un atome d'hydrogène, R un radical alkylique ayant de 1 à 6 atomes de carbone et portant un groupe hydroxylique et x et y sont chacun le nombre 2, un composé tout spécialement intéressant étant celui de formule

35



71 02109

6

2076889

On peut préparer les composés de formule I par exemple en faisant réagir une phtalocyanine cuprifère ayant x groupes d'acide sulfonique et y groupes de chlorure de sulfonyle avec de 2 à 4 molécules d'une amine RNHR<sub>1</sub> ou d'un 5 mélange de telles amines.

On peut ajouter à la phtalocyanine métallifère à traiter jusqu'à 20% de son poids, de préférence de 5 à 12,5%, du composé de formule I , des proportions supérieures donnant une teinte plus verdâtre qui est moins satisfaisante, 10 tandis que des proportions inférieures à 5% en poids sont insuffisantes pour donner l'amélioration des propriétés pigmentaires recherchée.

Le composé de formule I peut être ajouté au cours de n'importe laquelle des opérations que comprend le procédé 15 conforme à l'invention, par exemple durant l'opération de conditionnement, telle qu'un broyage avec un sel de la matière brute initiale, ou bien pendant le traitement avec le solvant ou encore après que le solvant a été éliminé.

Bien que le degré d'amélioration des propriétés 20 pigmentaires qui peut être produit par le présent procédé dépende dans une certaine mesure de la nature du pigment traité, du solvant utilisé ainsi que des conditions du traitement, on peut obtenir une augmentation de la brillance et de la transparence du pigment ainsi qu'une augmentation, 25 pouvant atteindre jusqu'à 25% environ, de l'intensité d'éclat, encore appelée "pureté", en particulier dans des encres liquides flexographiques à base de polyamides ou de nitro-cellulose.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué 30 avec n'importe quel "pigment bleu" de phtalocyanine à l'état pigmentaire sec mais il sera appliqué d'une manière particulièrelement avantageuse, suivant un mode d'exécution de cette invention, à un mélange des formes alpha et bêta de bleu de phtalocyanine.. Avec de tels mélanges, le pigment peut 35 être converti en bleu de phtalocyanine qui est pratiquement sous la forme bêta et on peut ainsi obtenir des pigments de bleu de phtalocyanine de la forme bêta qui ont une très grande force pigmentaire.

Les exemples suivants, qui ne sont nullement 40 limitatifs de la portée de l'invention, ne sont données

71 02109

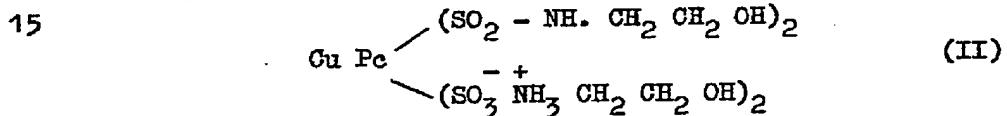
7

2076889

que pour décrire celle-ci plus en détail. Dans ces exemples, les parties et pourcentages de matières indiqués sont donnés en poids à moins d'indication contraire et il y a le même rapport entre les parties en poids et les parties en volume qu'entre le kilogramme et le litre.

**EXEMPLE 1 :**

On broie 25 parties de phtalocyanine cuprifère β brute avec 45 parties de sulfate de sodium anhydre et 5 parties d'acétate de sodium anhydre jusqu'à ce que la phtalo-  
cyanine soit sous forme pigmentaire puis on ajoute le mélange du pigment et des sels à 250 parties d'isopropanol et on chauffe au reflux pendant 4 heures. On ajoute ensuite 250 parties d'eau et on élimine le solvant par distillation. On ajoute alors 2,5 parties du composé de formule



en solution dans 250 parties d'eau et on abaisse le pH du mélange à 1,0 en lui ajoutant de l'acide chlorhydrique. Après avoir agité pendant 30 minutes à 60°C on filtre la suspension, on lave le pigment à l'eau pour en éliminer les sels solubles et le séche à 60°C.

Le pigment ainsi obtenu a une excellente brillance et d'excellentes propriétés d'écoulement dans des encres flexographiques à base de polyamides ou de nitrocellulose, alors que les propriétés d'écoulement sont beaucoup moins bonnes dans le cas d'un pigment qui a été obtenu par la même méthode mais en l'absence du composé de formule II.

**EXEMPLE 2 :**

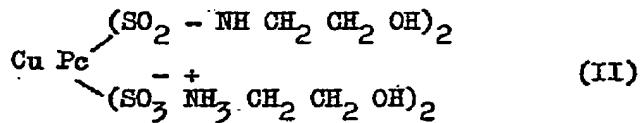
30 On broie 25 parties de phtalocyanine cuprifère chlorée, à 2 % en poids de chlore, avec 54,5 parties de chlorure de calcium hydraté, 15,5 parties de chlorure de calcium anhydre et 5 parties d'acétate de sodium anhydre, pendant 8 heures, puis on ajoute le mélange du pigment et des sels à 333 parties d'isopropanol et on chauffe au reflux pendant 4 heures.

On ajoute ensuite lentement 2,5 parties du composé de formule

71 02109

8

2076889.



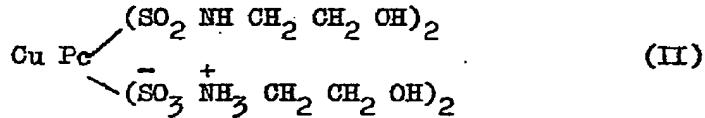
dans 250 parties d'eau puis on élimine le solvant par distillation. On ajoute 10 parties d'acide chlorhydrique concentré et après avoir agité pendant 30 minutes à 60°C, on filtre la suspension, on lave le pigment avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de sels solubles et on le sèche à 60°C.

10 Ce pigment a une brillance satisfaisante et de bonnes propriétés d'écoulement dans des encres à base de polyamides.

EXEMPLE 3 :

15 On ajoute à 500 parties d'acétone 50 parties d'une phtalocyanine cuprifère α qui a été préparée par mise en pâte avec un acide, on agite le mélange et on le chauffe au reflux pendant 4 heures puis on lui ajoute 100 parties de sulfate de sodium en solution dans 500 parties d'eau et on élimine l'acétone par distillation. On ajoute ensuite 5 parties

20 du composé de formule



25 en solution dans 50 parties d'eau, on abaisse le pH du mélange à 1,0 en lui ajoutant de l'acide chlorhydrique puis on filtre la suspension, on lave le pigment et on le sèche à 60°C.

30 Ce pigment a de bien meilleures propriétés d'écoulement dans une encre à base de polyamide qu'un pigment semblable qui a été obtenu par une méthode analogue mais en l'absence du composé de formule III.

On obtient une amélioration semblable des propriétés d'écoulement, conformément à la présente invention, en exécutant le procédé qui a été décrit dans l'exemple 3 mais en utilisant, à la place du composé de formule II, 35 un composé qui a été obtenu par réaction d'une mole de phtalocyanine cuprifère ayant deux groupes d'acide sulfonique et deux groupes de chlorure de sulfonyle avec deux moles de 2-éthylhexylamine et deux mole de n-butylamine.

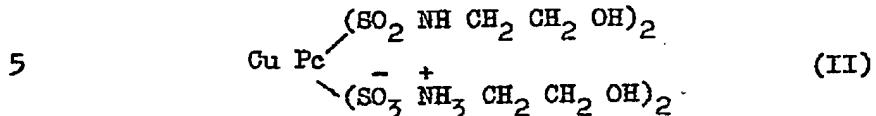
71 02109

9

2076889

## EXEMPLE 4 :

On broie 25 parties de phtalocyanine cuprifère β  
brute et 3,3 parties du composé de formule



avec 70 parties de sulfate de sodium anhydre et 5 parties  
d'acétate de sodium anhydre puis on ajoute ce mélange à  
333 parties d'isopropanol et on chauffe au reflux pendant  
10 4 heures. On ajoute ensuite 250 parties d'eau et on élimine  
l'isopropanol par distillation puis on abaisse le pH de la  
suspension à 1,0 en lui ajoutant de l'acide chlorhydrique,  
on filtre la suspension, on lave le gâteau de filtration  
avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de  
15 sels solubles et on le sèche à 50°C.

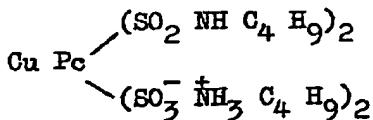
Le pigment ainsi obtenu a de bonnes propriétés  
d'écoulement dans des encres à base de polyamides.

## EXEMPLE 5 :

On broie 25 parties de phtalocyanine cuprifère β  
20 brute avec 70 parties de sulfate de sodium anhydre et 5 parties  
d'acétate de sodium anhydre jusqu'à ce que la phtalocyanine  
soit sous forme pigmentaire puis on délaie le mélange du  
pigment et des sels dans 333 parties d'isopropanol contenant  
3,3 parties du composé de formule II qui a été indi-  
25 quée dans l'exemple 1 et on chauffe le mélange au reflux  
pendant 4 heures. On y ajoute ensuite 250 parties d'eau et  
on élimine le solvant par distillation. Après avoir abaissé  
le pH à 1,0 par addition d'acide chlorhydrique on filtre la  
suspension, on lave le gâteau de filtration avec de l'eau  
30 chaude et on le sèche à 50°C.

Le pigment ainsi obtenu a de bonnes propriétés  
d'écoulement dans des encres à base de polyamides ou de  
nitrocellulose.

On obtient des résultats semblables en remplaçant,  
35 dans le procédé qui vient d'être décrit, le composé de for-  
mule II par le composé de formule



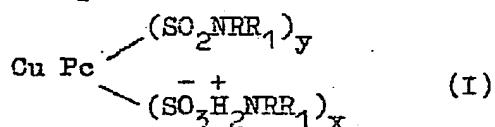
71 02109

10

2076889

## REVENDICATIONS

1.- Un procédé de traitement de pigments dans lequel on met un pigment bleu de phtalocyanine métallifère, à l'état pigmentaire sec, en contact avec un solvant aliphatique polaire qui est au moins partiellement miscible à l'eau puis on sépare le solvant du pigment ainsi traité, procédé caractérisé par le fait que l'on ajoute au pigment, avant de le mettre en contact avec le solvant ou bien alors qu'il est en contact avec le solvant ou encore après qu'il a été séparé du solvant, une moindre proportion d'un dérivé de phtalocyanine cuprifère de formule



15 dans laquelle Cu Pc représente le radical de la phtalocyanine cuprifère, chloré ou non chloré, R représente un radical alkylique pouvant avoir de 1 à 20 atomes de carbone ou bien un radical arylique et R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou un radical alkylique pouvant avoir de 1 à 20 atomes de carbone ou encore un radical arylique, les radicaux alkyliques ou aryliques étant sans substituants ou bien portant des substituants hydroxyliques, amino, alkylamino ou amides, et x et y représentent chacun le nombre 1, 2 ou 3, avec la condition que la somme x + y soit égale à 2, 3 ou 4.

25 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le pigment de phtalocyanine est une phtalocyanine cuprifère.

30 3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la dimension moyenne des particules du pigment est comprise entre 0,02 et 1 micron.

35 4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le solvant est un alcanol ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans la chaîne alkylique, un monocarboxylate d'alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans la chaîne alkylique, une dialkyl-cétone dont chacune des chaînes alkyliques a de 1 à 4 atomes de carbone, un alcoxy-alcanol ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans chacune des chaînes alkyliques du radical alcoxy et du radical d' alcanol ou bien un alkylène-

71 02109

11

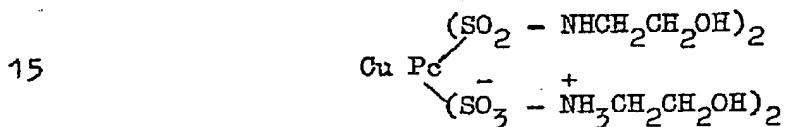
2076889

glycol ayant de 2 à 6 atomes de carbone dans la chaîne alkylénique.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il est exécuté à une température comprise entre 50°C et le point d'ébullition du solvant, à la pression atmosphérique.

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la proportion du solvant est de 5 à 10 parties en poids par partie du 10 pigment.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le composé de formule I est un composé de formule



8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on ajoute au pigment à traiter de 5 à 12,5 % de son poids du composé 20 de formule I.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le pigment de départ est un mélange des formes  $\alpha$  et  $\beta$  du pigment bleu de phtalocyanine.

25 10.- L'utilisation des pigments qui ont été obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour colorer des matières organiques macromoléculaires, ainsi que les matières qui sont colorées avec ces pigments.